

石田 康博 *Ishida Yasuhiro*

理化学研究所 創発物性科学研究センター
超分子機能化学部門
創発生体関連ソフトマター研究チーム チームリーダー
2017年よりCREST研究代表者

医療や生命科学などの多分野において、軽量かつ柔軟で生体に優しい「ソフトマテリアル」が注目されている。しかし、現在の人工ソフトマテリアルは、構成ユニットの配向方向がバラバラで制御できていないため、骨や筋肉などの天然ソフトマテリアルが示す優れた機能を発揮できていない。理化学研究所創発物性科学研究センターの石田康博チームリーダーらは、配向によって物理的性質が変化する異方性にフォーカスし、光を制御できるソフトマテリアル「動的フォトニック構造体」の開発とその応用に取り組んでいる。

特集

OVERVIEW

光を制御できる動的フォトニック構造体 異方性の追究でソフトマテリアルを革新

伸縮性や弾性を操れる魅力 「整った構造」が応用のカギ

液体と固体の中間の性質を持つ「ゲル」。高分子やコロイド粒子からなる網目構造に水などの液体を閉じ込め、半固体ないし固体の状態になったゼリー状の物質である。柔らかく、引っ張るとゴムのように伸び縮みする。「ゲルなどソフトマテリアル研究の魅力は、そうした伸縮性や弾性を自在に操れ、かつその結果を直接確かめられることです」と語るのは、理化学研究所創発物性科学研究センターの石田康博チームリーダーだ。

東京大学大学院工学系研究科で有機合成化学の研究に携わっていた石田さんは、2009年の理化学研究所

着任を機に、ソフトマテリアルの道に進んだ。「有機合成化学は合成の工程ごとに不純物の除去や反応の保護などをきめ細かく、かつ丁寧に行わなければなりません。その手法を応用すれば、ソフトマテリアル合成の可能性が大きく広がるのではないかと考えました」と話す。その研究の中で石田さんが着目したのが「異方性」だ。異方性とは、弾性や屈折率などの物理的特性が方向や回転によって変化する性質のことである。

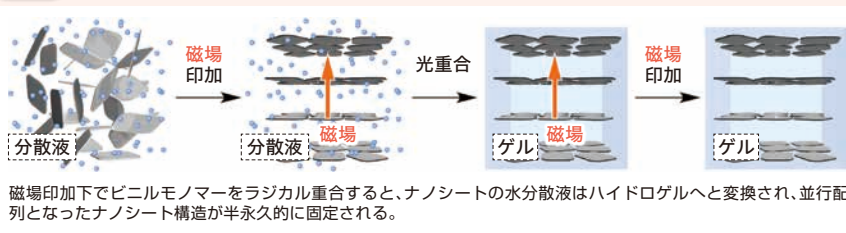
近年、ソフトマテリアルはバイオ医療分野をはじめとする多分野で注目されており、異方性は人工臓器など生体組織への応用において避けては通れない。ソフトマテリアルの多くは構成ユニットがさまざまな方向を向いた構造を持つが、筋肉や骨な

どは一軸配向に整っている。この配列によって、特定の方向への強度や伸縮性が高まる。「この異方性を合成の中で生み出していくことが1つのカギになるのではと考えました」と石田さんは研究の端緒を語る。

磁力を利用したユニット配列 ナノシート間距離の謎を検証

研究に際し、石田さんはまず構成ユニットの配列を検討した。これまでも材料内の配向を整える手法は試みられてきたが、いずれも表面だけを整列させたり、薄く細い物のみを並べたりするなど条件が限られたものがほとんどだった。「ソフトマテリアルの場合、合成や反応などで物に『触る』ことで配向情報を伝える必

図1 異方的な静電反発力を内包したハイドロゲル材料



要があります。しかしその過程で物の性質が変わってしまうため、直接触れることなく配列を指示できる方法を探しました」。

解決策として見いだしたのは「磁場」である。方位磁石が地磁気に沿って並ぶように、この世の物質は一般的に、磁場の中で特定の方向に配向する。この現象を利用すれば、分厚い材料の中まで構成ユニットの向きをそろえられるのではないかと思います。石田さんは、ゲルの内部構造を磁場で整えるアプローチで挑んだ。材料として選んだのは、酸化チタン(TiO_2)ナノシートだ。厚さが0.75ナノ(ナノは10億分の1)メートル、幅が数マイクロ(マイクロは100万分の1)メートルとアスペクト比の大きい2次元物質で、表面に高密度の負電荷を帯びている。

石田さんは、水中に分散した TiO_2 ナノシートに磁場を印加し、配向情報を伝達した。その結果、全てのシートを磁場に対して垂直に配向させることに成功した。加えて、シート同士が面を向き合うと、その間に巨大かつ異方的な静電反発力が現れることも明らかにした(図1)。このシートを水に分散させると、縦方向の荷重に耐えつつ、横方向には容易に変形する力学物性を示すハイドロゲルになる。研究の目標である材料の異方性を早くも見いだした格好だ。

ただ、疑問点も残った。「水中のナノシート同士の距離を計測してみると、シート自身の厚さの約70倍という等間隔になっていました。この構造は『ラメラ構造』と呼ばれるものですが、なぜ薄いシートが自ら距離を規定できるのかがわかりませんで

した」と石田さんは振り返る。検証を重ねた結果、ナノシートの距離が引力と斥力の拮抗によって決まることを突き止めた。さらに、材料合成時に使われるイオンを合成後に除くことで、シート間の距離が変化することも判明した。

素材の99パーセントが水分散液は鮮やかな構造色に

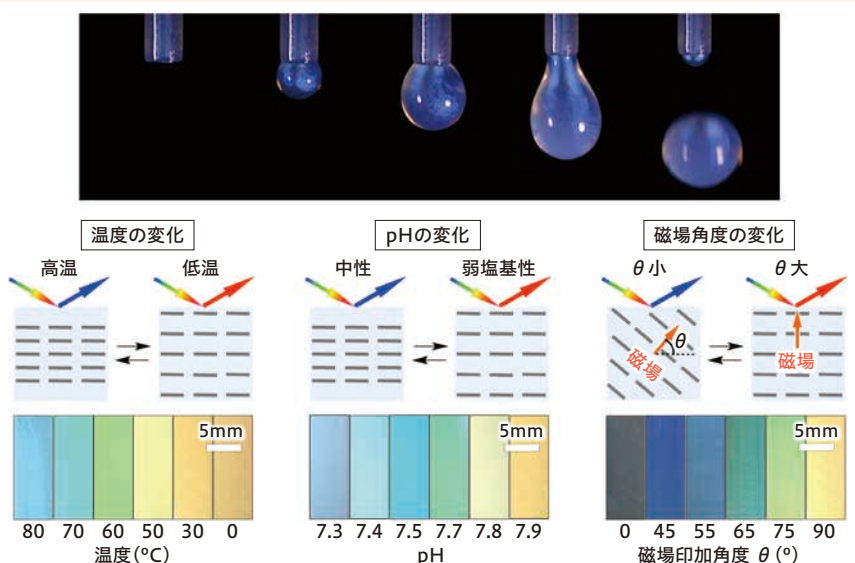
引力と斥力の拮抗により、ナノシートの距離が決まることを明らかにした成果をもとに、石田さんは「フォトニック結晶」の開発に成功した。フォトニック結晶は数百ナノメートル周期の高秩序構造を持つ構造体で、周期長に対応した波長の光を選択的に反射し、鮮やかな色を呈する。光の閉じ込めや取り出しなど、光を自在に操れることから、次世代

光学材料の有力候補に挙げられている。

フォトニック構造体が発色する色は「構造色」と呼ばれている。それを制御するのは、最新のナノテクノロジーをもってしても非常に難しい。しかし、自然界にはルリスズメダイやカメレオンなど自身の動的フォトニック構造体を使って体色を変える生き物が数多く存在している。「そこで、水中の TiO_2 ナノシートを制御する材料開発で得た知見を活用すれば、従来の結晶の概念を覆す『動的フォトニック構造体』ができるかもしれないと考えました」と石田さんは語る。

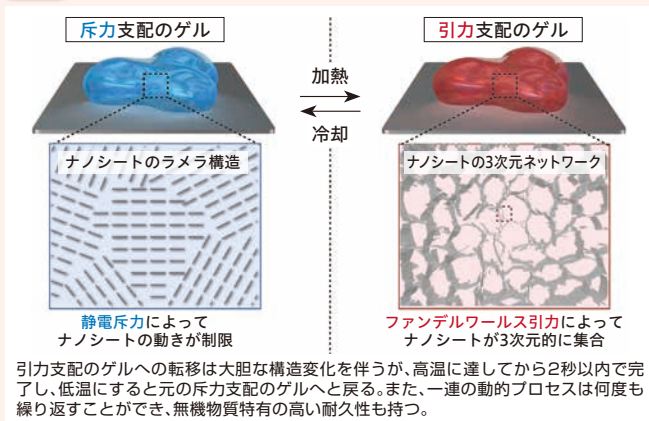
研究では、99パーセント以上の水と1パーセント未満の微量な TiO_2 ナノシートを用い、シート間の静電反発力を高めることで、数百ナノメートル周期で規則正しく配列させた。これにより、ほぼ水からなり、鮮やかな構造色を呈する動的フォトニック構造体を得ることに成功した。 TiO_2 ナノシートの水分散液中には、ナノシートと相互作用しなかった余剰イオンが含まれており、余剰イオンは静電反発力を著しく遮蔽する。そこで、この分散液を徹底的に脱イオン

図2 開発した動的フォトニック構造体と構造色の変化



余剰イオンを除去した後の TiO_2 ナノシートの水分散液(ナノシート濃度0.45パーセント)は、鮮やかな紫色の構造色を示す(上)。温度やpH、磁場に応答してナノシートの間隔や角度を変えることができ、これに伴い、可視光領域にわたって瞬時に構造色を変化させる(下)。

図3 刺激応答性ハイドロゲルの力学物性の変化



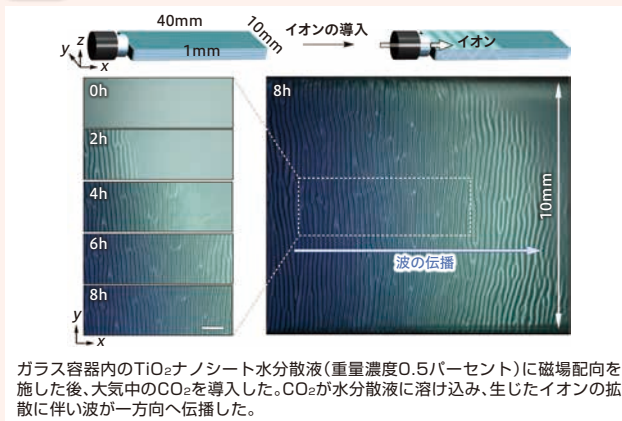
化したところ、分散液は鮮やかな構造色を示した(図2)。

完成した動的フォトニック構造体は、環境に応じシート角度や距離を瞬時に変え、可視光全域にわたって構造色を変化させることが可能だ。成果発表後、光を制御できる新材料として基礎・応用の双方の研究者や企業関係者から非常に大きな反響があった。この成果を携え、石田さんは17年にJSTのCREST「殆どが水よりなる動的フォトニック結晶の開発と応用」の採択を受け、研究を開始した。

ウェーブのような美しい動き 大きな粒子の精密輸送も可能

CRESTでは、 TiO_2 ナノシートのさらなる構造制御に取り組んだ。ソフトマテリアルを生体組織へ組み込むには、柔軟性はもちろん、温度などの外部刺激に反応する刺激応答性が欠かせない。従来、高分子ポリマーなどの有機物質が付与してきたこの性質を、無機物の TiO_2 ナノシートと水だけで開発するべく試行錯誤した。「シート間の引力と斥力を上手く活用できないかと話し合う中で浮かんだテーマでした。斥力を極端に弱くしたり、強くしたりすればきっと構造が変わる。それを無機物と水だけでできたら、とても面白い研究になる確信がありました」と自信をのぞかせる。

図4 ナノシートの協働による波運動



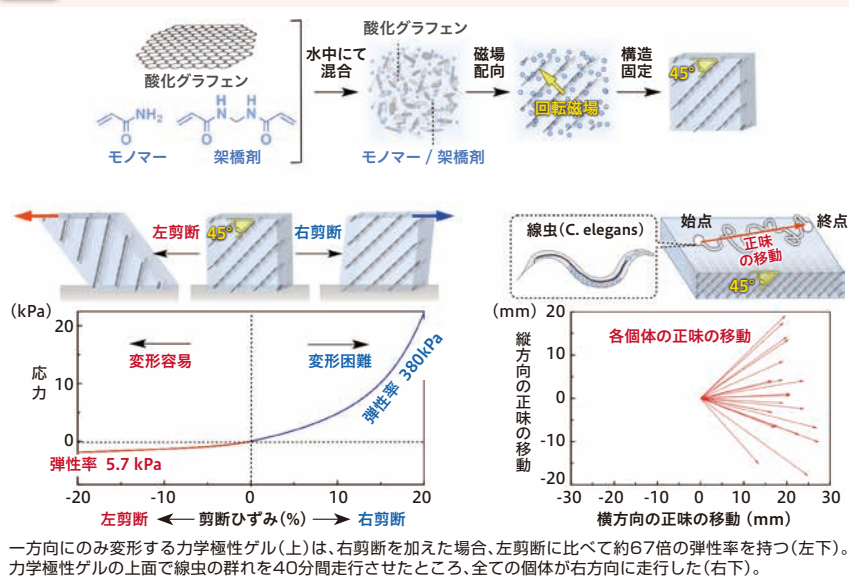
石田さんはまず、25度の室温下で水中のナノシート濃度を徐々に上げていった。すると、重量濃度8パーセント以上でシートの動きが強い静電斥力によって制限され、柔らかいゲル性質を形成することがわかった。この「斥力支配のゲル」の温度を90度まで上昇させていくと、55度付近で柔らかいゲルから硬いゲルへと転移した。55度付近のハイドロゲルを分析したところ、シート間の斥力が弱まっており、斥力支配のゲルから「引力支配のゲル」に転移したことが確認された。

さらに、引力支配のゲルは斥力支配のゲルに比べて約23倍も硬くなっており、外部の刺激にตอบสนองして力学物性を動的に変えていることも証明された(図3)。無機物製でありな

が柔軟性と刺激応答性を実現した材料として、ソフトマテリアル設計における新たな道を示した。また、ナノシートの研究では、構造色をきっかけとするユニークな発見ももたらされた。配向をそろえた無機ナノシート数十億枚が水中で協働する不思議な現象である。

フォトニック結晶を開発する中で、容器のキャップ側からナノシートに波が生じて、他のシートへ次々と伝播していく動きを見つけたという。「それは、まるでスタジアムで観客が行うウェーブのように規則的で美しい動きでした。当初はその原因がわからず、チームで延々と議論したことを覚えています」と石田さんは笑う。解明のヒントとなったのが、

図5 力学極性ゲルの合成と線虫の走行誘起



フォトニック構造体の機能だ。波の出現と伝播に合わせて、ナノシートの構造色が緑から青に変化していったのだ。

石田さんはこの色から、ナノシートの距離が縮まったことを特定し、開栓時に空気中の二酸化炭素(CO₂)が溶けてイオンがシート内に入っていたことを突き止めた。その後も、窒素など他の気体由来のイオンでの実験も重ね、シートが運動して集団的に動くことで、巨視的な波運動が起こることを確認した(図4)。この波運動を応用すれば、シートよりも大きな粒子などを精密機械のように輸送できる可能性がある。フォトニック構造体から広がった成果が、次代のソフトマテリアルへの扉を開き始めている。

「エントロピー増大」に逆らう左右非対称の極性ゲルを合成

石田さんの構造制御研究は、材料の概念を打ち破る成果も生み出している。それが「エントロピーの増大」に逆らう力学極性を示す材料の開発だ。世の中に存在する物質系は通常、秩序の高い状態から低い状態へ推移するエントロピー増大の法則に従う。「中には、力学極性を示し、一方向にしか電流を流さない整流ダイオードなどの例もあります。しかし、そうした『道具』はあるものの、『材料』については存在すら想定されていませんでした」と振り返る。

前人未踏の難題に対し、石田さんは酸化グラフェンのナノシートを磁場印加で斜めに配向し、水中に溶解させたポリマー分子を重合反応させることで「力学極性ゲル」を合成した。ゲルの内部は左右非対称となっており、左向き剪断には容易に変形する一方、右向き剪断には強固に抵抗する。つまり、ゲルそのものを非対称に振動させるだけでなく、ゲル上の物体を任意の方向へ移動させたり、反射したりすることが可能とな

る(図5)。

人工ソフトマテリアルにおいて初めてとなる特性を作ることになった石田さん。力学極性ゲルの開発は、今後のマイルストーンにもなると総括する。「次は、ナノシートの構造の階層性を究めていきたいです。1つ1つの階層がどんな役割を持ち、どのよう

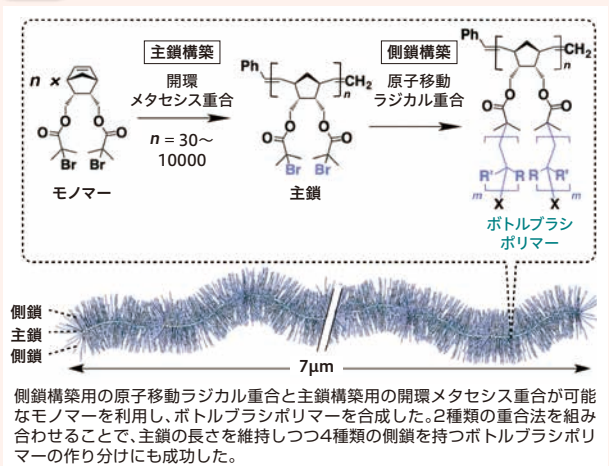
にすることができるのか。こうした工程の積み重ねが、新しい材料とその応用を実現していくのだと思います」とその可能性を力説する。

最長ポリマーもとに材料開発「見て触って理解」を大切に

22年、石田さんは新たにCREST「エントロピー増大に逆らう革新材料『力学極性ゲル』による物質・エネルギー・生物の整流化」の採択を受けた。現在進行中の課題に続くものとして、エントロピー増大に逆らうゲルの機能実証を進める予定だ。また、動的フォトニック構造体に不可欠なナノシートについても新たな展開を目指しているという。「既存のTiO₂ナノシートに限らず、自分たちでナノシートを作ることが目標です。シート内の構造をさらに作り込むことで、マテリアルの特性を一段と磨くことができるかもしれません」。

この取り組みの第一歩として、石田さんは20年に史上最長のボトルブラシポリマーを発表した。水筒用のブラシ

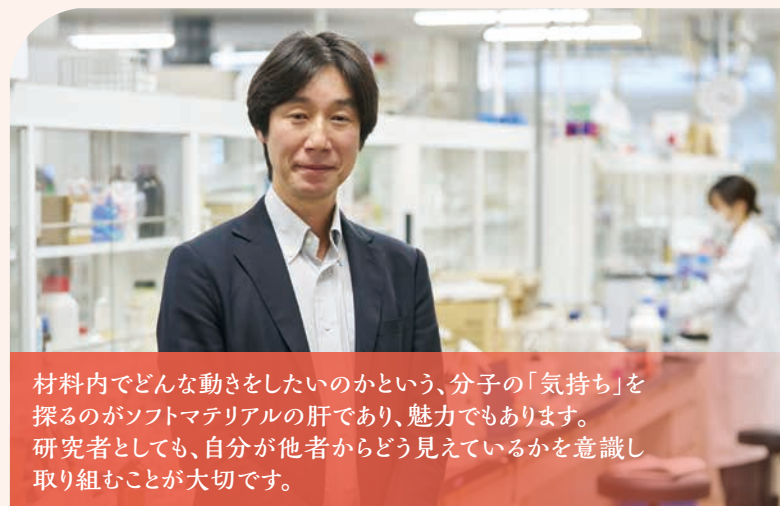
図6 史上最長のボトルブラシポリマー



スポンジに似たこのポリマーは、1本の主鎖と複数の側鎖から構成され、長さはこれまでの最長値の3.8倍に相当する7マイクロメートルに及び(図6)。将来的にはこのポリマーの長さを生かして、柔軟性と低摩擦性を兼ね備えた材料開発も視野に入れているという。

有機合成からソフトマテリアルの世界に飛び込み、数々の開発を手掛けてきた石田さん。「着任当初は上手くいくか不安もありましたが、チームが一体となり、オンリーワンの研究を続けられています。これからも『見て』『触って』『理解する』開発を大切にして、次なるステージに挑戦していきたいと思っています」と抱負を語っている。石田さんの今後の活躍からますます目が離せない。

(TEXT:横井まなみ、PHOTO:伊藤彰浩)



材料内でどんな動きをしたいのかという、分子の「気持ち」を探るのがソフトマテリアルの肝であり、魅力でもあります。研究者としても、自分が他者からどう見えているかを意識し取り組むことが大切です。